

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

JP S46(1971)-41031(B)

Abstract

This reference relates to a process for producing polyester, wherein colorless polyester is produced at a high degree of polymerization in a short time. This process for producing polyester is characterized in that as the catalyst, at least one aluminum compound selected from an aluminum diketone salt, oxyamine salt, oxyketone salt, keto-acid salt, oxy acid salt, amino acid salt, diamine salt, thiocarbamate, mercaptobenzothiazole salt, xanthogenate, chloride, acetate and alkoxide, and an alkaline earth metal salt, are used together in amounts of  $1 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-3}$  moles respectively per mole of a starting ester. In Example 1, PET is polymerized by using magnesium acetate and aluminum acetyl acetonate.

⑪Int. Cl.

⑫日本分類

C 08 g  
C 07 c  
B 01 j

26 D 6

16 O 61

16 O 618

18(9) G 42

日本国特許庁

⑬特許出願公告

昭46-41031

⑭特許公報

⑮公告 昭和45年(1971)12月 8日

発明の数 1

(全4頁)

1

⑯ポリエステル製造法

⑰特 願 昭48-2868

⑱出 願 昭48(1968)1月18日

⑲発 明 者 松倉計夫

奈良市横領町291の19

同 富田耕右

宇治市宇治琵琶16

同 井田宏明

宇治市宇治山本69の18

⑳出 願 人 ユニチカ株式会社

尼崎市東本町1の50

代 理 人 弁理士 秋山礼三

発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造法に関するものであり、特にテレフタル酸の低級アルキルエステルとグリコール、あるいはテレフタル酸のビス- $\alpha$ -ヒドロキシ低級アルキルエステル、あるいはこれらと少なくとも1種の他の第3成分とから高重合度のポリエステルを製造する際に新規なる触媒として反応系可溶のアルミニウム化合物とアルカリ金属化合物(アルカリ金属単体を含む。以下同じ。)とを併用することを特徴とするポリエステルの製造法に係るものであり、その目的は高重合度で着色のないポリエステルの短時間で製造することにある。

ポリエステル、特にアルキレンテレフタレートの主成分とするポリエステルおよび共重合ポリエステルは現在工業的に大量に製造されており、繊維およびフィルムなどとして広く用いられている。

一般にこれらポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートの製造は、テレフタル酸の誘導体とエチレングリコールとからエステル交換反応によつてビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低重合体を得る第1段階と、これを更に重縮合させる第2段階とから成っており、第1段階は比較的低温で行なえるが、第2段階の重

2

縮合反応はかなり高温下の苛酷な条件で行なう必要がある。したがつて重縮合反応時には副反応が起りやすく、往々にして分解現象や着色現象などが観察されるものであり、これら有害な副反応は触媒の種類に依存するところが大きいことが知られている。すなわち触媒の選択は非常に限られたものとなるのであつて、このようなことは特に高重合度のポリエステルの製造の対象とする場合に重大な問題となる。

10 本発明者らは、かかる観点より種々研究の結果反応系可溶のアルミニウム化合物とアルカリ金属化合物とを触媒として使用すると、高重合度で着色の無いポリエステルが短時間で容易に得られることを見出し、本発明に到達したものである。

15 ポリエステル合成の触媒としては、従来から多くの金属化合物が有用であるとして知られている。たとえばアンチモン、鉛などの酸化物、亜鉛、コバルト、マンガンなどの酢酸塩、有機チタネートなどが有効な触媒として多数の特許、研究報告などに現われている。

アルカリ金属化合物は古くからエステル交換触媒としてよく知られているが、その能力はあまり高くなく、また重縮合触媒としては、ほとんど能力のないことが知られている。

これに対してアルミニウム化合物の触媒性はほとんど知られていない。酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミン酸アルカリ金属塩などを試みた報告がある程度であり、しかもその効果は前述の他の金属化合物類と比較するとかなり劣ることが見い出されている。また特許明細書にはアルミニウム単体を用いるものもあるが、これも実用上はほとんど問題にならないものである。

さきに本発明者らはアルミニウム化合物でもキレート化合物にはすぐれた触媒効果が現われることを見い出しているが、さらにかかる反応系可溶アルミニウム化合物とアルカリ金属化合物とを共存せしめると、それぞれ単独の場合からは想像できないようなすぐれた効果が得られることを見い

(2)

特公 昭46-41081

3

出したのである。

すなわち、重縮合触媒として反応系可溶アルミニウム化合物を使用する場合にアルカリ金属化合物を共存せしめると著しく反応時間を短縮することが可能になり、容易に高粘度に達せしめることができる。この際アルミニウム化合物が存在せずアルカリ金属化合物だけではほとんど触媒効果がないものである。

すなわち、この効果はそれぞれ単独の場合の効果を単に加算したものとは考えられない。さらに注目されることは、通常、活性の高い触媒は分解反応も起こしやすいものであるが本発明の触媒系は非常に高活性にもかかわらず分解反応を促進することが非常に少なく、色調のすぐれている（着色がない）ポリマーを与えることである。

このように本発明はポリエステル製造の触媒として、反応系可溶のアルミニウム化合物とアルカリ金属化合物とを併用するところにあるが、この併用は重縮合反応において必要なものであり、エステル交換反応においては別々に使用することが

本発明にいう可溶性アルミニウム化合物としてはキレート化合物を使用するのがよい。すなわちいわゆる分子内錯塩型のキレート化合物がよく、たとえばアセチルアセトン塩のようなジケトン塩、オキシソンのようなオキシアミン塩、サリチルアルデヒド塩のようなオキシケトン塩・ビルビン酸のようなケト酸塩、乳酸塩、サリチル酸塩のようなオキシ酸塩、グリシン塩のようなアミノ酸塩、ジピリジル塩のようなジアミン塩、およびチオカルバミン酸塩、メルカプトベンゾチアゾール塩、キサントゲン酸塩などのように8原子を配位原子として有するものなど各種のものがある。

本発明に使用するアルカリ金属化合物としてはアルカリ金属の金属単体、アルコキシド、有機酸塩、無機酸塩、水酸化物など極めて多くのものを使用することができる。

これらのアルミニウム化合物とアルカリ金属化合物とを触媒としてテレフタル酸の低級アルキルエステルとグリコール、あるいはテレフタル酸の低級アルキルエステルとグリコールおよび少なくとも1種の他の第3成分とから高重合度のポリエステルを製造する方法が本発明の特徴とするところであるが、またさらに他の方法によつて得られたジカルボン酸のビスグリコールエステル、ある

4

いはオリゴマー、たとえばビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルテレフタレートの主原料として高重合度のポリエステルを製造する際にも本発明の方法が有利に適用できることはいうまでもない。

かかるアルミニウム化合物の使用量は原料エステル1モル当り $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル程度が好ましい。アルカリ金属化合物の使用量はアルミニウム化合物よりも多いのがよく、原料エステル1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル程度が好ましい。またこの場合、重縮合反応に移る際にリン化合物などを添加するのもよく、このような手段によりその効果をさらに高めることができるのである。

本発明になる触媒は特にテレフタル酸の低級アルキルエステルとグリコールとから、またはビス- $\omega$ -ヒドロキシアルキルテレフタレートから、あるいはこれらと少なくとも1種の他の第3成分とから高重合度で着色のないポリエステルを製造する際に有利に適用できるものであるが、ここでいう第3成分とはイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの二塩基酸、 $p$ -オキシ安息香酸、オキシビバリン酸などのオキシ酸、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ペンタエリスリトールなどのポリオールなどを始めとする多官能性化合物の他、各種添加剤類などをも総称するものである。

以上詳細に述べたように、本発明の触媒を使用することにより高重合度で着色の無いポリエステルを極めて容易に製造することができる。さらに実施例について本発明の実施態様を説明するが、本発明がこれに限定されるものでないことはいうまでもない。なお実施例中におけるエステル交換反応時間は実質的にメタノールが留出しなくなる迄の所要時間であり、 $[\eta]$ （固有粘度）とはフェノール（50）：四塩化エタン（50）混合物を溶媒として温度20℃で測定した値であり、ポリマーの色調は溶融時におけるものである。

#### 実施例 1

ジメチルテレフタレート1モル、エチレングリコール2モル、アセチルアセトンアルミニウム $1 \times 10^{-4}$ モルおよびナトリウムメトキシド $1 \times 10^{-2}$ モルを蒸留塔のついた反応器に入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら180～210℃で4時間加熱した。エステル交換反応により生成した

(3)

特公 昭46-41081

5

メタノールを除去し、生成物を重縮合反応器に移し、283℃に昇温しながら次第に減圧し、最終的に0.1mmHgとして攪拌しながら、8時間重縮合せしめた。得られたポリマーは無色であり〔 $\eta$ 〕は1.12であつた。

比較のためにアセチルアセトンアルミニウムを加えずに実験したところ、エステル交換反応に6時間を要し、同じ条件で重縮合反応を行なつたところ、得られたポリマーは無色ではあるが〔 $\eta$ 〕は0.45に過ぎず、触媒を全く加えない場合とは10とんと変らなかつた。またナトリウムメトキシドを加えない場合にはエステル交換反応に7時間を要し、同条件で重縮合反応を行なつて得られたポリマーは無色で、〔 $\eta$ 〕は0.91であつた。

#### 実施例 2

ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルテレフタレート1モルにヒドロキシキノリンアルミニウム $1 \times 10^{-4}$ モル、酢酸カリウム $1 \times 10^{-3}$ モルを加え、283℃で加熱しながら徐々に減圧し、真空度を0.1mmHg以下にまで上げて攪拌しながら8時間20重縮合せしめた。得られたポリマーは無色であり〔 $\eta$ 〕は1.08であつた。

比較のために酢酸カリウムを加えずにヒドロキシキノリンアルミニウムだけで重縮合反応を行なつたところ、得られたポリマーは無色ではあるが〔 $\eta$ 〕は0.78に過ぎなかつた。また酢酸カリウムだけでは無触媒とほとんど変らなかつた。

なお、一般に最もすぐれた触媒とされている酸化アンチモン $1 \times 10^{-4}$ モルを本発明の触媒の代りに使用したところ得られたポリマーはやや暗30色であり〔 $\eta$ 〕は0.93であつた。

すなわち本発明の触媒は他の典型的な触媒系と比較しても極めてすぐれていることがわかる。

#### 実施例 3

実施例2におけるヒドロキシキノリンアルミニ35ウムおよび酢酸カリウムの代りに、塩化ナトリウ

6

素 $1 \times 10^{-3}$ モル、メチルカプトベンゾチアゾールアルミニウム $1 \times 10^{-4}$ モルの系について実施例2と同様にして重縮合反応を行なつたところ、得られたポリマーは無色であり、〔 $\eta$ 〕は0.98であつた。

#### 実施例 4

ジメチルテレフタレート0.9モル、P-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)安息香酸メチル0.1モル、エチレングリコール2モル、ナトリウムグリコキシド $1.5 \times 10^{-3}$ モルを190℃で攪拌しながら5時間加熱して生成するメタノールを除去したのち、250℃で80分間加熱し過剰のエチレングリコールを留出させた。次いでサリチルアルデヒドアルミニウム $2 \times 10^{-4}$ モルおよびリン酸 $1 \times 10^{-4}$ モルを加え、270℃に昇温し、徐々に減圧しながら1mmHg以下とし、2時間80分重縮合せしめた。得られた共重合物は無色であり、〔 $\eta$ 〕は0.99、融点は241℃であつた。

#### 実施例 5

ジメチルテレフタレート1モル、エチレングリコール2モル、酢酸ナトリウム $3 \times 10^{-3}$ モルを蒸留塔のついた反応器に入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら180～210℃で5時間加熱し、エステル交換反応により生成したメタノールを除去し、生成物を重縮合反応器に移し、アセチルアセトンアルミニウム $1 \times 10^{-4}$ モルを加え、288℃に昇温しながら次第に減圧し、最終的に0.1mmHgとして攪拌しながら、8時間重縮合せしめた。得られたポリマーは無色であり、〔 $\eta$ 〕は1.08であつた。

#### 実施例 6～12

次表のアルミニウム化合物 $1 \times 10^{-4}$ モルとアルカリ金属化合物 $1 \times 10^{-3}$ モルの触媒系を使用して、実施例1と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーはいずれも無色であり、〔 $\eta$ 〕は次表の通りであつた。

表

実施例 番号	アルミニウム化合物	アルカリ金属化合物	〔 $\eta$ 〕
6	ヒドロキシキノリン塩	ナトリウムエトキシド	0.98
7	サリチルアルデヒド塩	酢酸ナトリウム	1.08
8	グリシン塩	n-酪酸ナトリウム	1.00
9	ジビリジル塩	塩化セシウム	0.95

(4)

特公 昭46-41081

7

8

実施例 番号	アルミニウム化合物	アルカリ金属化合物	(7)
10	チオカルバミン酸塩	炭酸カリウム	1.08
11	キサントゲン酸塩	炭酸ルビジウム	1.04
12	ビルビン酸塩	臭化ナトリウム	0.97

## 実施例 13

ジメチルテレフタレート0.9モル、 $P-(\beta$ -ヒドロキシエトキシ)安息香酸メチル0.1モル、10  
エチレングリコール2モル、サリチルアルデヒド  
アルミニウム $2 \times 10^{-4}$ モルおよびナトリウム  
グリコキシド $1.5 \times 10^{-4}$ モルを攪拌しながら  
3時間加熱して生成するメタノールを除去した  
のち、250℃で30分間加熱し、過剰のエチレ  
ングリコールを留出させた。次に270℃に昇温  
し、徐々に減圧しながら1mmHg以下とし、2  
時間重合せしめた。得られたコポリマーは無色  
であり、(7)は1.04、融点は243℃であつ  
た。

## 特許請求の範囲

1 テレフタル酸の低級アルキルエステルとアル  
キレングリコール、あるいはテレフタル酸のビス  
- $\omega$ -ヒドロキシ低級アルキルエステル、あるい  
はこれらと少なくとも1種の他の第3成分とから、  
アルキレンテレフタレート単位を主体とするポリ  
エステルを製造する際に触媒としてアルミニウム  
のジケトン塩、オキシアミン塩、オキシケトン塩、

ケト酸塩、オキシ酸塩、アミノ酸塩、ジアミン塩、  
メルカプトベンゾチアゾール塩、チオカルバミン  
酸塩、およびキサントゲン酸塩から選ばれた少な  
くとも1種のアルミニウムのキレート化合物と、  
アルカリ金属の単体、アルコキシド、水酸化物、  
無機酸塩および有機酸塩から選ばれた少なくとも  
1種のアルカリ金属化合物とを使用することを特  
徴とするポリエステル製造法。

## 引用文献

特 許 575852  
特 公 昭31-8696  
特 公 昭35-4244  
特 公 昭35-17850  
特 公 昭38-1996  
特 公 昭38-2143  
特 公 昭42-14476  
特 公 昭48-14232  
特 公 昭46-9266